

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/088336 A1

(51) 国際特許分類: H01L 21/304, B08B 3/02, H01L 21/30, 21/027, G03F 7/42, H05K 3/26

112-0012 東京都 文京区 大塚 3-1 1-6 ニッセイ大塚 3 丁目ビル 7 階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04750

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 15 日 (15.04.2003)

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 遠藤 民夫 (ENDO, Tamio) [JP/JP]; 〒112-0012 東京都 文京区 大塚 3-1 1-6 ニッセイ大塚 3 丁目ビル 7 階 サイベック株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 淳 (SATO, Atsushi) [JP/JP]; 〒112-0012 東京都 文京区 大塚 3-1 1-6 ニッセイ大塚 3 丁目ビル 7 階 サイベック株式会社内 Tokyo (JP). 天野 泰彦 (AMANO, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒112-0012 東京都 文京区 大塚 3-1 1-6 ニッセイ大塚 3 丁目ビル 7 階 サイベック株式会社内 Tokyo (JP). 田村 哲司 (TAMURA, Tetsuji) [JP/JP]; 〒706-8651 岡山県 玉野市 玉 3 丁目 1 番 1 号 三井造船株式会社 玉野事業所内 Okayama

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

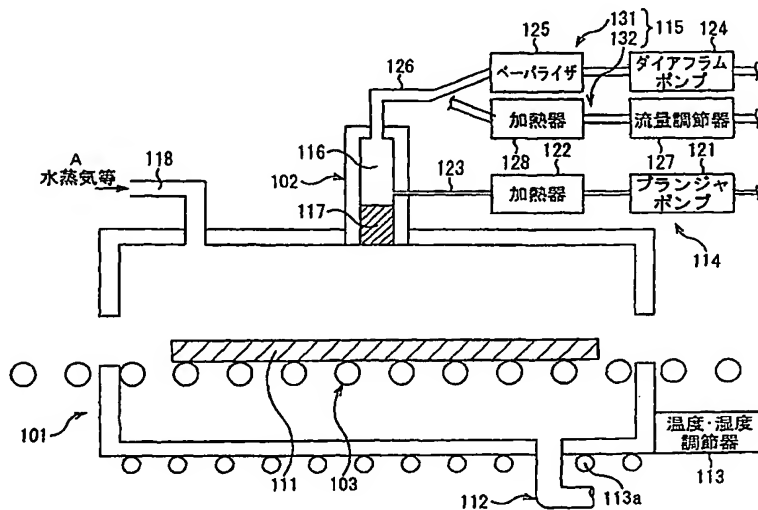
(30) 優先権データ:
特願2002-113545 2002 年 4 月 16 日 (16.04.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): サイベック株式会社 (SIPPEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒

[続表有]

(54) Title: RESIST FILM REMOVING APPARATUS, METHOD OF REMOVING RESIST FILM, ORGANIC MATTER REMOVING APPARATUS AND METHOD OF REMOVING ORGANIC MATTER

(54) 発明の名称: レジスト膜除去装置及びレジスト膜除去方法、並びに有機物除去装置及び有機物除去方法



A...STEAM, ETC.
113...TEMPERATURE/HUMIDITY CONDITIONER
121...PLUNGER PUMP
122...HEATER
124...DIAPHRAGM PUMP
125...VAPORIZER
127...FLOW RATE REGULATOR
128...HEATER

(57) Abstract: A sheet feeding type resist removing apparatus, having substrate (111) being a cleaning object disposed therein and comprising treatment chamber (101) defining a closed space and spray nozzle (102) capable of spraying a cleaning liquid in the form of commonly-so-termed liquid drops over a surface of substrate (111), wherein the closed space enclosing the substrate (111) in such an arrangement that the disposed substrate (111) is opposite to the spray nozzle (102) is formed by the treatment chamber (101). This construction enables forming a cleaning liquid into liquid drops in consideration of energy reduction and further desirably regulating the temperature of liquid drops at contact with the resist film in the operation of spraying a cleaning liquid over the resist film on the surface of substrate (111) to thereby remove the resist film, so that secure removal of the resist film can be accomplished.

(57) 要約: 枚葉式レジスト除去装置は、洗浄対象である基板 (111) が設置され、閉鎖空間を構成する処理チャンバー (101) と、洗浄液をいわゆる液滴状態で基板 (111) の表面に噴霧する噴霧ノズル (102) とを備えて構成され、処理チャンバー (101) により、配置された基板 (111) が噴霧ノズル (102) と対向した状態で、基板 (111) を内包する前記閉鎖空間が形成される。この構成により、洗浄液を基板 (111) の表面のレジスト膜に噴霧して当該レジスト膜を除去するに際して、エネルギー低減化を考慮して洗浄液を液滴状態とし、更にはレジスト膜に接触するときの液滴の温度を所望に制御し、確実なレジスト膜の除去を可能とする。



(JP). 西村 直之 (NISHIMURA, Naoyuki) [JP/JP]; 〒706-8651 岡山県 玉野市 五 3 丁目 1 番 1 号 三井造船株式会社 玉野事業所内 Okayama (JP). 大見 忠弘 (OHMI, Tadahiro) [JP/JP]; 〒980-0813 宮城県 仙台市青葉区 米ヶ袋 2-1-17-301 Miyagi (JP). 横井 生憲 (YOKOI, Ikunori) [JP/JP]; 〒980-8579 宮城県 仙台市青葉区 荒巻字青葉 東北大学工学部電子工学科内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 國分 孝悦 (KOKUBUN, Takayoshi); 〒170-0013 東京都 豊島区 東池袋 1 丁目 1 7 番 8 号 池袋 T G ホームストビル 5 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

レジスト膜除去装置及びレジスト膜除去方法、並びに有機物除去装置及び有機物除去方法

技術分野

本発明は、半導体基板やガラス基板に半導体集積回路等の微細構造を形成するためのリソグラフィ工程において不可欠であるレジスト除去を行うための装置及び方法、並びにプリント基板を対象とした有機物除去装置及び方法に関する。

背景技術

現在、レジスト膜を除去する手法としては、酸素プラズマによりレジスト膜を灰化除去する方法と、有機溶媒（フェノール系・ハロゲン系など有機溶媒、90℃～130℃）を用いてレジスト膜を加熱溶解させる方法、または濃硫酸・過酸化水素を用いる加熱溶解法がある。これら何れの手法も、レジスト膜を分解し溶解するための時間、エネルギー及び化学材料が必要であり、リソグラフィ工程の負担となっている。このような灰化や溶解による除去に替わる新しいレジスト除去技術への要求は大きい、除去技術の開発は未だ数少ない。現在のところ、洗浄液を用い高周波超音波の除去作用を利用する技術や、洗浄液の蒸気をノズルから噴出してレジストに接触させる技術等が開発途上にある。

しかしながら、上記の除去技術は、何れもレジストに対応した適切な物理的・化学的制御が困難であり、特に後者の洗浄液の蒸気を用いる技術では、装置構成の簡易化を図れる一方で、レジストへの蒸気の接触時における当該蒸気の温度制御がままならず、十分な除去効果を得られないという問題がある。

そこで本発明の目的は、洗浄液を基板表面のレジスト膜（又は有機物）に噴霧して当該レジスト膜（又は有機物）を除去するに際して、エネルギー低減化を考慮して洗浄液を液滴状態とし、更にはレジスト膜（又は有機物）に接触するとき

の前記液滴の温度を所望に制御し、確実なレジスト膜（又は有機物）の除去を可能とすることにより、資源・エネルギー多消費型技術からの脱却、即ちレジスト（又は有機物）の除去にエネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生型技術を実現させるレジスト膜（有機物）除去装置及びレジスト膜（有機物）除去方法を提供することである。

発明の開示

本発明のレジスト膜除去装置は、リソグラフィー工程において用いられるレジスト膜除去装置であって、表面にレジスト膜が形成された表面が平坦な基板を洗浄対象としており、前記基板を移動せしめる移動手段と、洗浄液を高温の液滴状として噴霧する略線状の噴霧手段と、前記基板及び前記噴霧手段を内包する閉鎖空間を構成する閉鎖手段とを備え、前記閉鎖手段内で前記基板の前記レジスト膜が前記噴霧手段と対向させた状態で、前記噴霧手段により前記液滴状の洗浄液を前記レジスト膜に接触せしめるに際して、前記閉鎖手段内の温度及び湿度を所定に調節し、前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度を制御することを特徴とする。

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、洗浄対象である前記基板がフラット・パネル・ディスプレイのガラス基板である。

本発明の有機物除去装置は、プリント基板のリソグラフィー工程において用いられる有機物除去装置であって、表面に有機物が付着した平坦な前記プリント基板を洗浄対象としており、前記プリント基板を移動せしめる移動手段と、洗浄液を高温の液滴状として噴霧する略線状の噴霧手段と、前記プリント基板及び前記噴霧手段を内包する閉鎖空間を構成する閉鎖手段とを備え、前記閉鎖手段内で前記プリント基板の前記有機物が前記噴霧手段と対向させた状態で、前記噴霧手段により前記液滴状の洗浄液を前記有機物に接触せしめるに際して、前記閉鎖手段内の温度及び湿度を所定に調節し、前記液滴状の洗浄液が前記有機物に接触する際の温度を制御することを特徴とする。

本発明のレジスト膜除去装置は、リソグラフィー工程において用いられるレジスト膜除去装置であって、表面にレジスト膜が形成された洗浄対象である基板を保持する保持手段と、洗浄液を高温の液滴状として噴霧する噴霧手段と、前記レジスト膜に前記噴霧手段を対向させた状態で、前記基板及び前記噴霧手段を内包する閉鎖空間を構成する閉鎖手段とを備え、前記噴霧手段により前記レジスト膜に前記液滴状の洗浄液を接触せしめるに際して、前記閉鎖手段内の温度及び湿度を所定に調節し、前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度を制御することを特徴とする。

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、洗浄対象である前記基板が半導体基板である。

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、洗浄対象である前記基板が略円形状のものである。

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記基板を回転させながら洗浄する。

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、洗浄対象である前記基板がフォトリソグラフィーに用いるフォトマスクである。

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記噴霧手段は、水又は薬液を供給する第1のノズルと、水蒸気又は高温ガスを供給する第2のノズルとを有し、前記第2のノズルから供給される水蒸気又は高温ガスにより、前記第1のノズルから供給される水又は薬液を液滴状の洗浄液として前記レジスト膜に接触せしめる。

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記噴霧手段は、水又は薬液を供給する第1のノズルと、水蒸気及び高温ガスを混合してなる湿度100%の高温

ガスを供給する第2のノズルとを有し、前記第2のノズルから供給される前記湿度100%の高温ガスにより、前記第1のノズルから供給される水又は薬液を液滴状の洗浄液として前記レジスト膜に接触せしめる。

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記噴霧手段は、水又は薬液を供給するノズルを有し、前記ノズルは、水又は薬液を液滴状の洗浄液として前記レジスト膜に接触せしめる。

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記噴霧手段は、前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度を70℃以上の値に制御する。

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記薬液はレジスト変質促進成分を含むものである。

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記第1のノズルから供給される水又は薬液の温度を70℃以上の値とする。

本発明のレジスト膜除去装置の一態様は、前記第1のノズルから供給される水又は薬液の温度を70℃以上の値に加熱する加熱手段を備える。

本発明のレジスト膜除去方法は、リソグラフィ工程において実行されるレジスト膜除去方法であって、基板表面に形成されたレジスト膜を除去するに際して、前記基板を閉鎖空間内に保持し、前記閉鎖空間内の温度及び湿度を温度に調節した状態で、洗浄液を当該温度調節で温度制御された液滴状として前記レジスト膜に接触せしめる。

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、洗浄対象である前記基板が半導体基板である。

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、洗浄対象である前記基板が略円形状のものである。

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、前記基板を回転させながら洗浄する。

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、洗浄対象である前記基板がフォトリソグラフィに用いるフォトマスクである。

本発明のレジスト膜除去方法は、リソグラフィ工程において実行されるレジスト膜除去方法であって、平坦な基板表面に形成されたレジスト膜を除去するに際して、前記基板を閉鎖空間内へ移動させ、前記閉鎖空間内の温度及び湿度を所定に調節した状態で、洗浄液を線状ノズルにより、当該温度調節で温度制御された液滴状として前記レジスト膜に接触せしめることを特徴とする。

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、洗浄対象である前記基板がフラット・パネル・ディスプレイの基板である。

本発明の有機物除去方法は、プリント基板のリソグラフィ工程において実行される有機物除去方法であって、平坦な前記プリント基板表面に付着した有機物を除去するに際して、前記プリント基板を閉鎖空間内へ移動させ、前記閉鎖空間内の温度及び湿度を所定に調節した状態で、洗浄液を線状ノズルにより、当該温度調節で温度制御された液滴状として前記有機物に接触せしめることを特徴とする。

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、水蒸気又は高温ガスにより、水又は薬液を液滴状の洗浄液として、前記レジスト膜に接触せしめる。

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、前記液滴状の洗浄液が前記レジス

ト膜に接触する際の温度を 70℃以上の範囲内の値に制御する。

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、前記薬液はレジスト変質促進成分を含むものである。

発明のレジスト膜除去方法の一態様では、前記水又は薬液の温度を 70℃以上の値とする。

図面の簡単な説明

図 1 は、第 1 の実施形態によるレジスト膜除去装置の概略構成を示す断面図である。

図 2 は、本発明の効果を確認するための実験例 1 に供された洗浄装置の模式図である。

図 3 は、ノズル噴出口から離れた各位置における液滴温度と閉鎖空間内の雰囲気温度との関係を示す特性図である

図 4 は、本発明の効果を確認するための実験例 2 に供された洗浄装置の模式図である。

図 5 は、第 2 の実施形態によるレジスト膜除去装置の概略構成を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を適用した好適な諸実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

これらの実施形態では、リソグラフィー工程において必須のレジスト除去を実行する具体的な装置及び方法を開示する。リソグラフィー工程とは、半導体集積回

路等の微細構造を形成するために、基板表面にレジスト膜を接着させ、マスクに形成される微細構造パターン間隙を通して電磁波エネルギーを照射し、照射部位と非照射部位とのレジスト溶解性の差異を利用してパターンを現像し、パターンエッチングを行なう工程である。

(第1の実施形態)

本実施形態では、フラット・パネル・ディスプレイ(FPD)に供される、略矩形状のガラス基板を洗浄対象とする枚葉式レジスト除去装置及びこれを用いた除去方法を例示する。

図1は、第1の実施形態によるレジスト膜除去装置の概略構成を示す断面図である。

この装置は、洗浄対象であるガラス基板111が載置され、洗浄表面を晒した状態で移動させるコンベア状の基板搬出入機構103と、基板搬出入機構103によりガラス基板111が搬入・搬出され、内部にガラス基板111を設置した状態で当該ガラス基板111を内包する閉鎖空間を構成する処理チャンバー101と、洗浄液をいわゆる液滴状態でガラス基板111の表面に噴霧する噴霧ノズル102とを備えて構成されている。

処理チャンバー101は、樹脂又はSUSからなり、処理の終了した洗浄液を排出する配管を有する排液機構112と、当該チャンバー内の雰囲気をも望の温度及び湿度に制御する温度・湿度制御機構113と、後述するN₂等の高温ガスの供給ライン132を用いる際に、不足する熱量を水蒸気等の供給により補給する熱量補給配管118とを備えて構成されている。この温度・湿度制御機構113は、例えばヒータ加熱機構又はランプ加熱機構を備えている。ここでは、ヒータ加熱機構113aを図示する。

噴霧ノズル102は、洗浄液を所望の気体と混合させて供給する、いわゆる2流体の線状ノズル(ラインノズル)であって、設置されたガラス基板111の表

面と対向するように設けられており、液体である洗浄液を供給する洗浄液供給機構 114 と、気体を供給する気体供給機構 115 と、洗浄液と気体とが混合される混合チャンバー 116 と、混合された洗浄液と気体を液滴状態で対向配置されたガラス基板 111 の表面にライン状に均一噴霧するための多孔質セラミック板 117 とを備えて構成されている。

なお、多孔質セラミック板 117 を有しない一般的なスプレーノズルを用いても良い。また、温水を液滴状態で噴霧する、いわゆる 1 流体の線状ノズルを用いることも考えられる。

洗浄液供給機構 114 は、薬液、ここでは超純水 (D I W) 又はレジスト変質促進成分を含む超純水等を所定量 (例えば 20 c c / 分) 供給するためのプランジャポンプ 121 と、プランジャポンプ 121 から供給された薬液を所望温度まで加熱する温水加熱器 122 と、温水加熱器 122 により加熱された薬液を混合チャンバー 116 に供給するための配管 123 とを備えて構成されている。

レジスト変質促進成分としては、酸化性物質が、架橋または酸化の促進成分として有効である。例えば、過酸化水素はイオン注入処理レジスト膜も短時間に変質・除去させる。強力なラジカル反応によるレジストの化学結合の酸化作用によると思われる。オゾン水も酸化の促進成分として有効である。

その他の酸化性物質として、 $\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Br}_2-\text{H}_2\text{O}$, I_2-KI , NaClO , NaClO_4 , KMnO_4 , K_2CrO_7 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ などが選択される。

アルカリは強力な促進成分である。例えば pH 値で 8 ~ 14 程度、好ましくは 10 ~ 12 の苛性アルカリ水溶液が用いられる。レジスト表面に濡れ性・浸透性を持ち、除去作用が迅速となる。アルカリとして、 KOH , NaOH , NaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NH_4OH , TMAH などが用い得る。

気体供給機構 115 は、水蒸気の供給ライン 131 と、N₂ 等の高温ガスの供給ライン 132 とが選択的に、又は双方を併用して使用自在の状態とされている。水蒸気を生成するには大きな気化熱を要するが、N₂ 等の高温ガスを用いることで省エネルギーが実現し、大幅な電力削減化が可能となる。また、後述するように、水蒸気の供給ライン 131 と N₂ 等の高温ガスの供給ライン 132 とを併用し、湿度 100% の高温ガスを生成して供給するようにしてもよい。

水蒸気の供給ライン 131 は、超純水を所定量（例えば 20 cc/分）供給するためのダイヤフラムポンプ 124 と、ダイヤフラムポンプ 124 から供給された超純水を加熱して水蒸気を生成するベーパライザー 125 と、ベーパライザー 125 により生成された水蒸気を混合チャンバー 116 に供給するための配管 126 とを備えて構成されている。

他方、高温ガスの供給ライン 132 は、ガスの流量調節器 127 と、ガスを所定温度に加熱するガス加熱器 128 とを備えて構成されている。

この枚葉式レジスト除去装置を用いてガラス基板 111 表面のレジスト除去を行うには、先ず、基板搬出入機構 103 によりガラス基板 111 を処理チャンバー 101 内に搬入する。このとき、ガラス基板 111 は処理チャンバー 101 内でほぼ密閉された状態で、噴霧ノズル 102 の多孔質セラミック板 117 と対向する。

そして、温度・湿度制御機構 113 により処理チャンバー 101 内の温度を所定温度、ここでは 70℃～90℃、好ましくは 80℃～90℃の範囲内の値、湿度をほぼ 100% の状態に制御した状態で、温水加熱器 122 により 90℃程度とされた洗浄液と、ベーパライザー 125 により 150℃程度に生成された水蒸気、又はガス加熱器 128 により 150℃程度に生成された高温ガスとを混合チャンバー 116 内で混合させ、ガラス基板 111 を移動させながら、液滴状態とされた洗浄液を多孔質セラミック板 117 から基板 111 のレジスト膜に噴霧す

る。このとき、ガラス基板 1 1 1 の移動に従い、基板表面全体に徐々に洗浄液が均一に噴霧されてゆく。

また、この枚葉式レジスト除去装置を用いてガラス基板 1 1 1 表面のレジスト除去を行うに際して、気体供給機構 1 1 5 を構成する水蒸気の供給ライン 1 3 1 と N_2 等の高温ガスの供給ライン 1 3 2 とを併用する態様も好適である。この場合、上記と同様に、温度・湿度制御機構 1 1 3 により処理チャンバー 1 0 1 内の温度を所定温度、ここでは $70^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲内の値、湿度をほぼ 100% の状態に制御した状態で、温水加熱器 1 2 2 により 90°C 程度とされた洗浄液と、ベーパライザー 1 2 5 により 150°C 程度に生成された水蒸気及びガス加熱器 1 2 8 により 150°C 程度に生成された高温ガスを混合してなる湿度 100 の高温ガスとを混合チャンバー 1 1 6 内で混合させ、ガラス基板 1 1 1 を移動させながら、液滴状態とされた洗浄液を多孔質セラミック板 1 1 7 から基板 1 1 1 のレジスト膜に噴霧する。このとき、噴霧ノズル 1 0 2 近傍における液滴状態の洗浄液を所望温度 ($70^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$) から殆ど温度低下させることなく噴霧することができる。そして、ガラス基板 1 1 1 の移動に従い、基板表面全体に徐々に洗浄液が均一に噴霧されてゆく。

ここで、本実施形態のように閉鎖空間を形成する処理チャンバー 1 0 1 を用いずに、開放空間で液滴状態の洗浄液を基板表面に噴霧した場合、噴霧ノズルの噴出口から離れるにつれて液滴温度が急速に低下し、レジスト除去に支障を来たすことが判っており、これに対して、本実施形態の処理チャンバー 1 0 1 を用いて閉鎖空間を形成することにより、液滴温度の低下を招来することなく高温に制御された液滴状態の洗浄液を噴霧することができる。

以下、具体的な実験例 1 を通じて、本実施形態の奏する前記効果について調べた結果を説明する。

－ 実験例 1 －

本例では、図 2 に示すように、通常の扇型 2 流体ノズル 4 3 を用い、洗浄液として超純水を供給する洗浄液供給機構 4 1 と、水蒸気の供給ラインを備えた気体供給機構 4 2 とをノズル 4 3 に接続し、ノズル 4 3 を所定のパーツボックス及びラップで囲って閉鎖空間 4 4 を形成した。

そして、洗浄液供給機構 4 1 における超純水のノズル 4 3 への供給時の温度（温水温度） T_1 、及び気体供給機構 4 2 における水蒸気のノズル 4 3 への供給時の温度（ベーパー温度） T_2 をほぼ所定値（ T_1 ：87℃前後、 T_2 ：147℃前後）に保ち、閉鎖空間 4 4 内の雰囲気温度 T_6 を 19℃～86℃まで変化させる。その際の、ノズル 4 3 の液滴噴出口から 10mm 下の位置の液滴温度 T_3 、30mm 下の位置の液滴温度 T_4 、100mm 下の位置の液滴温度 T_5 をそれぞれ測定した。

温度 T_1 ～ T_6 の測定結果を表 1 に、当該表 1 に基づき、雰囲気温度 T_6 が 20℃のときと、 T_6 が 70℃～90℃のときの温度 T_3 、 T_4 、 T_5 の相違を調べた様子を図 3 にそれぞれ示す。

図 3 では、ノズルを囲む閉鎖空間を有しない従来の洗浄装置を用いた場合に相当する雰囲気温度 T_6 を 20℃とし、このときにはノズル 4 3 の液滴噴出口から遠ざかるにつれて周辺外気に温度を奪われて急速に液滴温度が低下することが判る。これに対して、本実施形態のようにノズルを囲む閉鎖空間を形成し、雰囲気温度 T_6 を 70℃～90℃、好ましくは 80℃～90℃程度とすることにより、液滴温度 T_3 、 T_4 、 T_5 は極めて近接し、しかも液滴噴出口から 100mm 程度離れてもほぼ液滴噴出口における液滴温度を保つことが判った。

従来の洗浄装置ではノズルの液滴噴出口から離れると液滴温度の急速な低下を来たすため、液滴噴出口から 10mm 程度離れた位置に洗浄対象である基板表面を配していたが、上記実験結果からも判るように、10mm 程度離れた位置でも

かなりの温度低下が生じる。これに対して、本実施形態のようにノズルを囲む閉鎖空間を設け、空間内の雰囲気温度を所定の高温に保つことで、ノズルの液滴噴出口と基板表面までの距離の許容範囲が増加し、プロセスマージンを大幅に向上させることができる。

また、気体供給機構 115 において N_2 等の高温ガスの供給ライン 132 のみを用いてドライな高温ガスを供給し、液滴状態の洗浄液を基板表面に噴霧する場合、大幅な電力削減化が可能となる反面、①ノズル内で高温ガスと液体の洗浄液が接触した際、高温ガスがドライであるために洗浄液が気化し、②ノズルから噴出直後の断熱膨張により、ノズル近傍で洗浄液の温度低下を惹起することが判っている。これに対して本実施形態では、処理チャンバー 101 を用いて閉鎖空間を形成することに加え、水蒸気の供給ライン 131 と N_2 等の高温ガスの供給ライン 132 とを併用して、湿度 100% の高温ガスと洗浄液からなる液滴状態の洗浄液を生成して供給することにより、ノズル近傍では洗浄液の温度を低下させることなく所望に保つとともに、ノズルから離間した部位では閉鎖空間により液滴温度の低下を招来することなく高温に制御された液滴状態の洗浄液を噴霧することができる。

以下、具体的な実験例 2 を通じて、本実施形態の奏する前記効果について調べた結果を説明する。

－実験例 2－

本例では、図 4 に示すように、通常の扇型 2 流体ノズル 54 を用い、洗浄液として超純水を供給する洗浄液供給機構 51 と、 N_2 等の高温ガスの供給ラインを備えたドライガス供給機構 52 と、水蒸気の供給ラインを備えた水蒸気供給機構 53 とをノズル 54 に接続し、ノズル 54 を所定のパーツボックス及びラップで囲って閉鎖空間 55 を形成した。

そして、ドライガス供給機構 52 における高温ガスのノズル 54 への供給時の温度 T_1 、水蒸気供給機構 53 における超純水の水蒸気のノズル 54 への供給時

の温度 T_2 、高温ガスと超純水の水蒸気とが混合された湿度 100% の高温ガスの温度 T_3 、ノズル 54 の液滴噴出口から 10 mm 下の位置における液滴温度 T_4 をそれぞれ測定した。

温度 $T_1 \sim T_4$ の測定結果を表 2 に示す。

相対湿度 100% に相当する量の水蒸気を加えた高温ガスを用いた液滴の噴出時の温度（液滴温度 T_4 ）は 82℃ となり、目標とする 80℃ 以上を達成することができた。一方、同じ閉鎖空間内で高温ガスのみを用いた液滴の噴出時の温度は 42℃ となり、目標とする温度付近まで上がらなかった。

この場合、高温ガスに加えて水蒸気を用いることから、消費電力の増大を最小限に抑えることが必要である。そこで、上記の実験に伴い消費電力を試算してみた。その結果を表 3 に示す。

このように、目標となる液滴の噴出時の温度に合わせて、水蒸気と高温ガスの最適な比率を調べることにより、消費電力を抑えることが可能であることが判った。当該試算結果によれば、液滴噴霧のための気体として水蒸気のみを用いる場合に比して 24% の消費電力が低減する。

以上説明したように、本実施形態によれば、洗浄液を基板表面のレジスト膜に噴霧して当該レジスト膜を除去するに際して、エネルギー低減化を考慮して洗浄液を気化させることなく液滴状態とし、更にはレジスト膜に接触するときの前記液滴の温度を所望に制御（70℃ 以上）し、確実なレジスト膜の除去を可能とすることにあり、資源・エネルギー多消費型技術からの脱却、即ちレジストの除去にエネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生型技術を実現することが可能となる。

なお、本実施形態では、洗浄対象である基板として、FPD のガラス基板について例示したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、例えばプリント基

板等の洗浄に用いても好適である。

(第 2 の実施形態)

本実施形態では、略円形状のシリコンウェーハ等の半導体基板を洗浄対象とする枚葉式レジスト除去装置及びこれを用いた除去方法を例示する。

図 5 は、第 2 の実施形態によるレジスト膜除去装置の概略構成を示す断面図である。

この装置は、洗浄対象である基板 1 1 が設置され、内部に基板 1 1 を設置した状態で当該基板 1 1 を内包する閉鎖空間を構成する処理チャンバー 1 と、洗浄液をいわゆる液滴状態で基板 1 1 の表面に噴霧する噴霧ノズル 2 とを備えて構成されている。

処理チャンバー 1 は、樹脂又は S U S からなり、設置された基板 1 1 を回転させるスピン機構 1 2 と、基板 1 1 の当該チャンバー内への搬入・搬出を行う不図示の基板搬出入機構と、処理の終了した洗浄液を排出する配管を有する排液機構 1 3 と、当該チャンバー内の雰囲気をも望の温度及び湿度に制御する温度・湿度制御機構 1 4 と、後述する N₂ 等の高温ガスの供給ライン 3 2 を用いる際に、不足する熱量を水蒸気等の供給により補給する熱量補給配管 1 9 とを備えて構成されている。この温度・湿度制御機構 1 4 は、例えばヒータ加熱機構又はランプ加熱機構を備えている。ここでは、ヒータ加熱機構 1 3 a を図示する。なお、スピン機構 1 2 を用いずに、基板 1 1 を静止させた状態で洗浄を行う構成としても良い。

噴霧ノズル 2 は、洗浄液を所望の気体と混合させ、粒径が 1 0 μ m ~ 2 0 0 μ m 程度の液滴状態として供給する、いわゆる 2 流体ノズルであって、スピン回転機構 1 2 に設置された基板 1 1 の表面と対向するように設けられており、液体である洗浄液を供給する洗浄液供給機構 1 5 と、気体を供給する気体供給機構 1 6 と、洗浄液と気体とが混合される混合チャンバー 1 7 と、混合された洗浄液と気

体を液滴状態で対向配置された基板 11 の表面に均一に噴霧するための略円形状の多孔質セラミック板 18 とを備えて構成されている。

なお、多孔質セラミック板 18 を有しない一般的なスプレーノズルを用いても良い。また、温水を液滴状態で噴霧する、いわゆる 1 流体の線状ノズルを用いることも考えられる。

洗浄液供給機構 15 は、薬液、ここでは超純水 (D I W) 又はレジスト変質促進成分を含む超純水等を所定量 (例えば 20 cc / 分) 供給するためのプランジャポンプ 21 と、プランジャポンプ 21 から供給された薬液を所望温度まで加熱する温水加熱器 22 と、温水加熱器 22 により加熱された薬液を混合チャンバー 17 に供給するための配管 23 とを備えて構成されている。

レジスト変質促進成分としては、酸化性物質が、架橋または酸化の促進成分として有効である。例えば、過酸化水素はイオン注入処理レジスト膜も短時間に変質・除去させる。強力なラジカル反応によるレジストの化学結合の酸化作用によると思われる。オゾン水も酸化の促進成分として有効である。

その他の酸化性物質として、 $\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Br}_2-\text{H}_2\text{O}$, I_2-KI , NaClO , NaClO_4 , KMnO_4 , K_2CrO_7 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ などが選択される。

アルカリは強力な促進成分である。例えば pH 値で 8 ~ 14 程度、好ましくは 10 ~ 12 の苛性アルカリ水溶液が用いられる。レジスト表面に濡れ性・浸透性を持ち、除去作用が迅速となる。アルカリとして、 KOH , NaOH , NaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NH_4OH , TMAH などが用い得る。

気体供給機構 16 は、水蒸気の供給ライン 31 と、 N_2 等の高温ガスの供給ライン 32 とが選択的に、又は両者を併用して使用自在の状態とされている。水蒸気を生成するには大きな気化熱を要するが、 N_2 等の高温ガスを用いることで省

エネルギーが実現し、大幅な電力削減化が可能となる。

水蒸気の供給ライン 31 は、超純水を所定量（例えば 20 cc/分）供給するためのダイヤフラムポンプ 24 と、ダイヤフラムポンプ 24 から供給された超純水を加熱して水蒸気を生成するベーパライザー 25 と、ベーパライザー 25 により生成された水蒸気を混合チャンバー 17 に供給するための配管 26 とを備えて構成されている。

他方、高温ガスの供給ライン 32 は、ガスの流量調節器 27 と、ガスを所定温度に加熱するガス加熱器 28 とを備えて構成されている。

この枚葉式レジスト除去装置を用いて基板 11 表面のレジスト除去を行うには、先ず、基板搬出入機構により基板 11 を処理チャンバー 1 内のスピン機構 12 に配置する。このとき、基板 11 は処理チャンバー 1 内で密閉された状態で、噴霧ノズル 2 の多孔質セラミック板 18 と対向する。

そして、温度・湿度制御機構 14 により処理チャンバー 1 内の温度を所定温度、ここでは 70℃～90℃、好ましくは 80℃～90℃の範囲内の値、湿度をほぼ 100%の状態に制御した状態で、温水加熱器 22 により 90℃程度とされた洗浄液と、ベーパライザー 25 により 150℃程度に生成された水蒸気、又はガス加熱器 28 により 150℃程度に生成された高温ガスとを混合チャンバー 17 内で混合させ、液滴状態とされた洗浄液を多孔質セラミック板 18 から基板 11 のレジスト膜に均一噴霧する。

本実施形態においても、第 1 の実施形態と同様に、ノズルを囲む閉鎖空間を設け、空間内の雰囲気温度を所定の高温に保つことで、ノズルの液滴噴出口と基板表面までの距離の許容範囲が増加し、プロセスマージンを大幅に向上させることができる。

以上説明したように、本実施形態によれば、洗浄液を基板表面のレジスト膜に噴霧して当該レジスト膜を除去するに際して、エネルギー低減化を考慮して洗浄液を液滴状態とし、更にはレジスト膜に接触するときの前記液滴の温度を所望に制御（70℃以上）し、確実なレジスト膜の除去を可能とすることにあり、資源・エネルギー多消費型技術からの脱却、即ちレジストの除去にエネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生型技術を実現することが可能となる。

なお、本実施形態では、洗浄対象である基板として、半導体基板のシリコンウエーハについて例示したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、例えばフォトリソグラフィに用いるフォトマスクの洗浄に用いても好適である。

産業上の利用可能性

本発明によれば、洗浄液を基板表面のレジスト膜（又は有機物）に噴霧して当該レジスト膜（又は有機物）を除去するに際して、エネルギー低減化を考慮して洗浄液を液滴状態とし、更にはレジスト膜（又は有機物）に接触するときの前記液滴の温度を所望に制御し、確実なレジスト膜（又は有機物）の除去を可能とすることにあり、資源・エネルギー多消費型技術からの脱却、即ちレジスト（又は有機物）の除去にエネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生型技術を実現させるレジスト膜（有機物）除去装置及びレジスト膜（有機物）除去方法を提供することが可能となる。

表 1

霧囲気温度とノズル噴出し温度の関係

霧囲気 温度 (°C)	噴出し 10mm下 (°C)	噴出し 30mm下 (°C)	噴出し 100mm下 (°C)	ペーパー 温度 (°C)	温水 温度 (°C)
19	67	54	43	146	83
71	81	77	74	146	86
72	82	78	75	147	87
73	83	78	76	148	87
74	83	79	77	148	88
75	84	80	78	148	87
76	84	81	79	148	88
77	85	81	79	148	88
78	85	82	80	148	88
79	86	82	81	148	88
80	86	83	82	148	88
81	87	84	83	148	88
82	88	85	84	148	88
83	88	85	84	148	88
84	89	86	85	148	88
85	89	87	86	148	88
86	90	88	87	147	88

表 2

	ノズル導入前の流体の状態				T4噴出部 10mm下 温度(℃)	雰囲気 温度 (℃)
	温水	気体導入側				
		T1N ₂ ガス	T2蒸気	T3混合後		
相対湿度 100%AIR	20cc/min 90℃	6NL/min 205℃	14.4L/min 157℃	20.4L/min 133℃	82	80
DRY N ₂ ガス	20cc/min 82℃	18NL/min 213℃	—	—	42	38
蒸気のみ による 噴出し (参考)	20cc/min 88℃	—	32L/min 147℃	—	90	86

※N₂ガスと蒸気を混合した後の湿度は未確認

表 3

消費電力の試算(期待流量18L/minとした場合の比較)

	温水	高温N ₂ ガス	蒸気	Total
相対湿度 100%N ₂ ガス	94W (20cc/min)	19W (6NL/min)	283W (12L/min)	396W
蒸気投入	94W (20cc/min)		424.5W (18NL/min)	519W

請 求 の 範 囲

1. リソグラフィ工程において用いられるレジスト膜除去装置であって、
表面にレジスト膜が形成された平坦な基板を洗浄対象としており、
前記基板を移動せしめる移動手段と、
洗浄液を高温の液滴状として噴霧する略線状の噴霧手段と、
前記基板及び前記噴霧手段を内包する閉鎖空間を構成する閉鎖手段とを備え、
前記閉鎖手段内で前記基板の前記レジスト膜が前記噴霧手段と対向させた状態
で、前記噴霧手段により前記液滴状の洗浄液を前記レジスト膜に接触せしめるに
際して、

前記閉鎖手段内の温度及び湿度を所定に調節し、前記液滴状の洗浄液が前記レ
ジスト膜に接触する際の温度を制御することを特徴とするレジスト膜除去装置。

2. 洗浄対象である前記基板がフラット・パネル・ディスプレイのガラス基板
であることを特徴とする請求項1に記載のレジスト膜除去装置。

3. 前記噴霧手段は、水又は薬液を供給する第1のノズルと、水蒸気又は高温
ガスを供給する第2のノズルとを有し、

前記第2のノズルから供給される水蒸気又は高温ガスにより、前記第1のノズ
ルから供給される水又は薬液を液滴状の洗浄液として前記レジスト膜に接触せし
めることを特徴とする請求項1に記載のレジスト膜除去装置。

4. 前記噴霧手段は、水又は薬液を供給する第1のノズルと、水蒸気及び高温
ガスを混合してなる湿度100%の高温ガスを供給する第2のノズルとを有し、

前記第2のノズルから供給される前記湿度100%の高温ガスにより、前記第
1のノズルから供給される水又は薬液を液滴状の洗浄液として前記レジスト膜に
接触せしめることを特徴とする請求項1に記載のレジスト膜除去装置。

5. 前記噴霧手段は、水又は薬液を供給するノズルを有し、

前記ノズルは、水又は薬液を液滴状の洗浄液として前記レジスト膜に接触せし
めることを特徴とする請求項1に記載のレジスト膜除去装置。

6. 前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度を70℃以上の
値に制御することを特徴とする請求項1に記載のレジスト膜除去装置。

7. 前記薬液はレジスト変質促進成分を含むものであることを特徴とする請求項1に記載のレジスト膜除去装置。

8. プリント基板のリソグラフィー工程において用いられる有機物除去装置であって、

表面に有機物が付着した平坦な前記プリント基板を洗浄対象としており、

前記プリント基板を移動せしめる移動手段と、

洗浄液を高温の液滴状として噴霧する略線状の噴霧手段と、

前記プリント基板及び前記噴霧手段を内包する閉鎖空間を構成する閉鎖手段とを備え、

前記閉鎖手段内で前記プリント基板の前記有機物が前記噴霧手段と対向させた状態で、前記噴霧手段により前記液滴状の洗浄液を前記有機物に接触せしめるに際して、

前記閉鎖手段内の温度及び湿度を所定に調節し、前記液滴状の洗浄液が前記有機物に接触する際の温度を制御することを特徴とする有機物除去装置。

9. リソグラフィー工程において用いられるレジスト膜除去装置であって、

表面にレジスト膜が形成された洗浄対象である基板を保持する保持手段と、

洗浄液を高温の液滴状として噴霧する噴霧手段と、

前記レジスト膜に前記噴霧手段を対向させた状態で、前記基板及び前記噴霧手段を内包する閉鎖空間を構成する閉鎖手段とを備え、

前記噴霧手段により前記レジスト膜に前記液滴状の洗浄液を接触せしめるに際して、

前記閉鎖手段内の温度及び湿度を所定に調節し、前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度を制御することを特徴とするレジスト膜除去装置。

10. 洗浄対象である前記基板が半導体基板であることを特徴とする請求項9に記載のレジスト膜除去装置。

11. 洗浄対象である前記基板が略円形状のものであることを特徴とする請求項9に記載のレジスト膜除去装置。

12. 前記基板を回転させながら洗浄することを特徴とする請求項11に記載のレジスト膜除去装置。

13. 洗浄対象である前記基板がフォトリソグラフィに用いるフォトマスクであることを特徴とする請求項9に記載のレジスト膜除去装置。

14. 前記噴霧手段は、水又は薬液を供給する第1のノズルと、水蒸気又は高温ガスを供給する第2のノズルとを有し、

前記第2のノズルから供給される水蒸気又は高温ガスにより、前記第1のノズルから供給される水又は薬液を液滴状の洗浄液として前記レジスト膜に接触せしめることを特徴とする請求項9に記載のレジスト膜除去装置。

15. 前記噴霧手段は、水又は薬液を供給する第1のノズルと、水蒸気及び高温ガスを混合してなる湿度100%の高温ガスを供給する第2のノズルとを有し、

前記第2のノズルから供給される前記湿度100%の高温ガスにより、前記第1のノズルから供給される水又は薬液を液滴状の洗浄液として前記レジスト膜に接触せしめることを特徴とする請求項9に記載のレジスト膜除去装置。

16. 前記噴霧手段は、水又は薬液を供給するノズルを有し、

前記ノズルは、水又は薬液を液滴状の洗浄液として前記レジスト膜に接触せしめることを特徴とする請求項9に記載のレジスト膜除去装置。

17. 前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度を70℃以上の値に制御することを特徴とする請求項9に記載のレジスト膜除去装置。

18. 前記薬液はレジスト変質促進成分を含むものであることを特徴とする請求項9に記載のレジスト膜除去装置。

19. 前記第1のノズルから供給される水又は薬液の温度を70°以上の値とすることを特徴とする請求項14に記載のレジスト膜除去装置。

20. 前記第1のノズルから供給される水又は薬液の温度を70℃以上の値に加熱する加熱手段を備えることを特徴とする請求項19に記載のレジスト膜除去装置。

21. リソグラフィ工程において実行されるレジスト膜除去方法であって、基板表面に形成されたレジスト膜を除去するに際して、

前記基板を閉鎖空間内に保持し、前記閉鎖空間内の温度及び湿度を所定に調節した状態で、洗浄液を当該温度調節で温度制御された液滴状として前記レジスト膜に接触せしめることを特徴とするレジスト膜除去方法。

22. 洗浄対象である前記基板が半導体基板であることを特徴とする請求項21に記載のレジスト膜除去方法。

23. 洗浄対象である前記基板が略円形状のものであることを特徴とする請求項22に記載のレジスト膜除去方法。

24. 前記基板を回転させながら洗浄することを特徴とする請求項23に記載のレジスト膜除去方法。

25. 洗浄対象である前記基板がフォトリソグラフィーに用いるフォトマスクであることを特徴とする請求項22に記載のレジスト膜除去方法。

26. 水蒸気又は高温ガスにより、水又は薬液を液滴状の洗浄液として、前記レジスト膜に接触せしめることを特徴とする請求項21に記載のレジスト膜除去方法。

27. 前記水又は薬液の温度を70℃以上の値とすることを特徴とする請求項26に記載のレジスト膜除去方法。

28. 前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度を70℃以上の範囲内の値に制御することを特徴とする請求項21に記載のレジスト膜除去方法。

29. 前記薬液はレジスト変質促進成分を含むものであることを特徴とする請求項21に記載のレジスト膜除去方法。

30. リソグラフィー工程において実行されるレジスト膜除去方法であって、平坦な基板表面に形成されたレジスト膜を除去するに際して、

前記基板を閉鎖空間内へ移動させ、前記閉鎖空間内の温度及び湿度を所定に調節した状態で、洗浄液を線状ノズルにより、当該温度調節で温度制御された液滴状として前記レジスト膜に接触せしめることを特徴とするレジスト膜除去方法。

31. 洗浄対象である前記基板がフラット・パネル・ディスプレイの基板であることを特徴とする請求項30に記載のレジスト膜除去方法。

32. 前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度を70℃以上の値に制御することを特徴とする請求項30に記載のレジスト膜除去方法。

33. プリント基板のリソグラフィー工程において実行される有機物除去方法であって、

平坦な前記プリント基板表面に付着した有機物を除去するに際して、
前記プリント基板を閉鎖空間内へ移動させ、前記閉鎖空間内の温度及び湿度を
所定に調節した状態で、洗浄液を線状ノズルにより、当該温度調節で温度制御さ
れた液滴状として前記有機物に接触せしめることを特徴とする有機物除去方法。

図 1

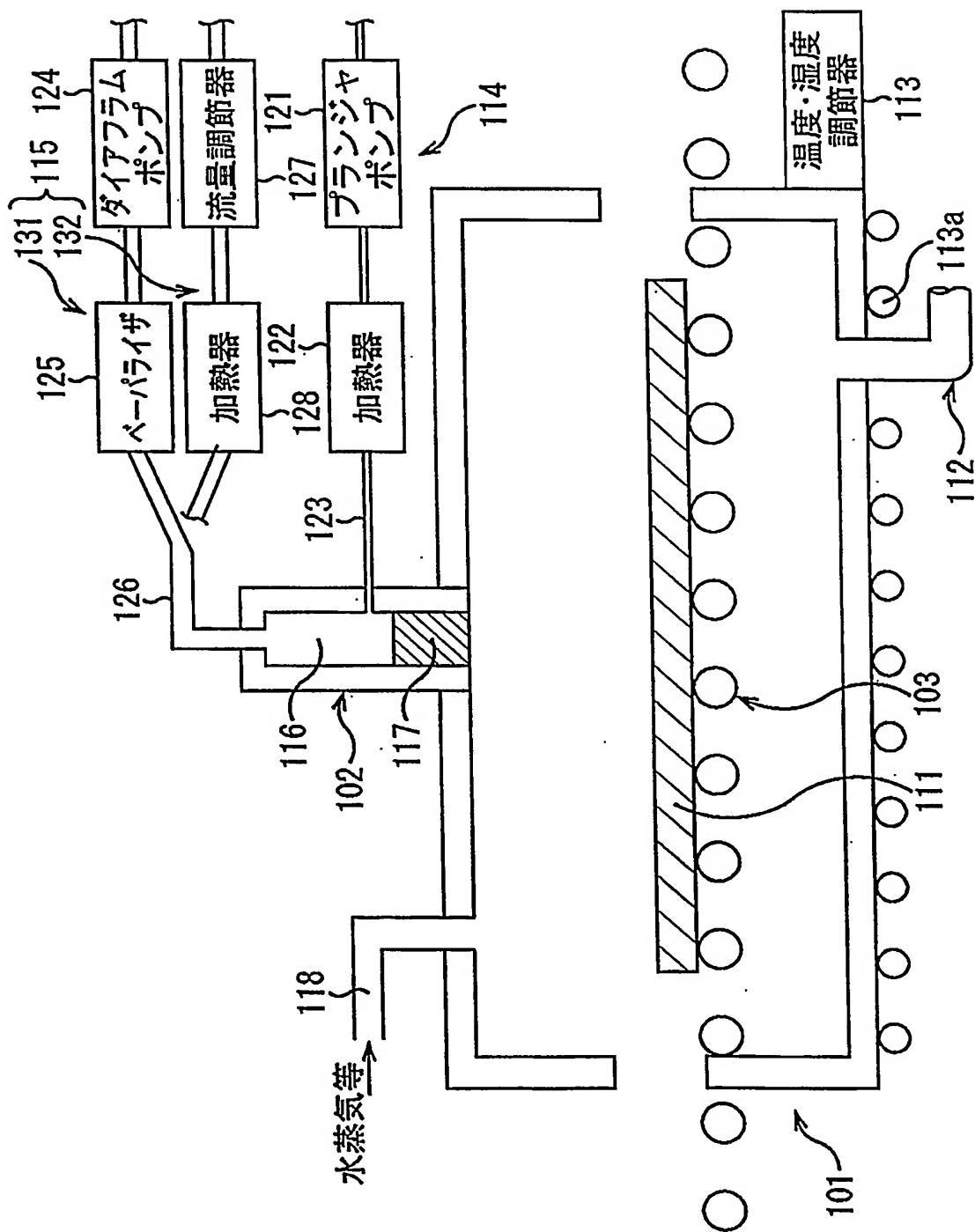


図 2

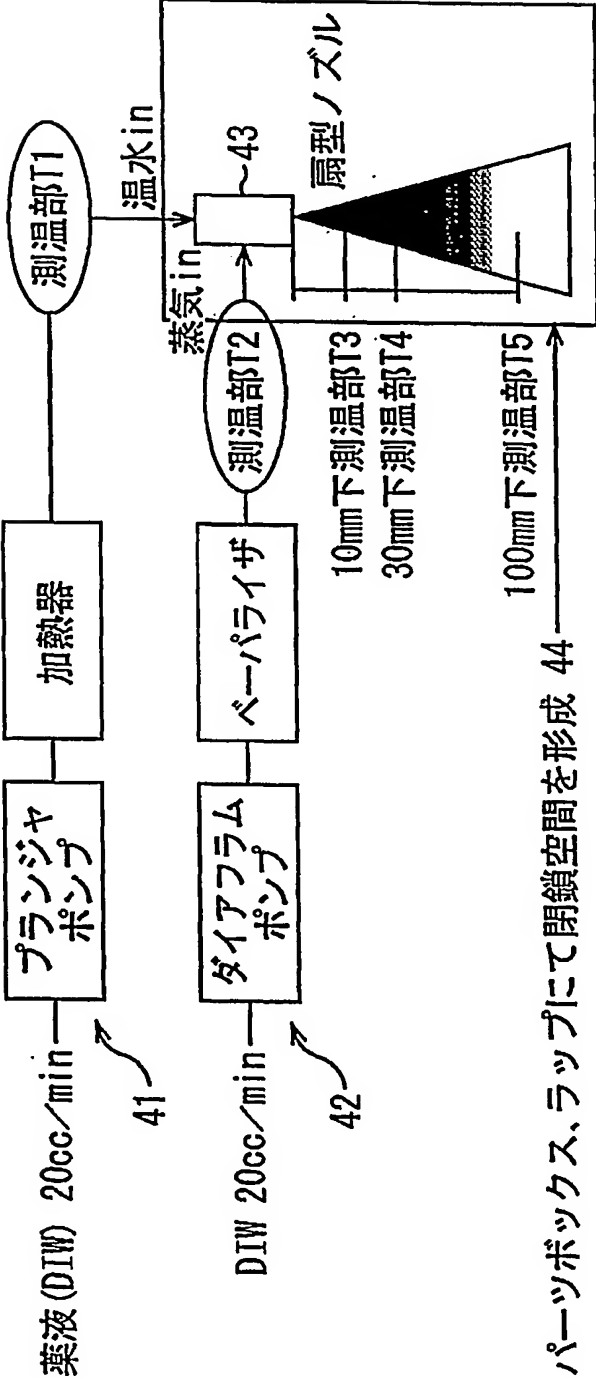


図 3

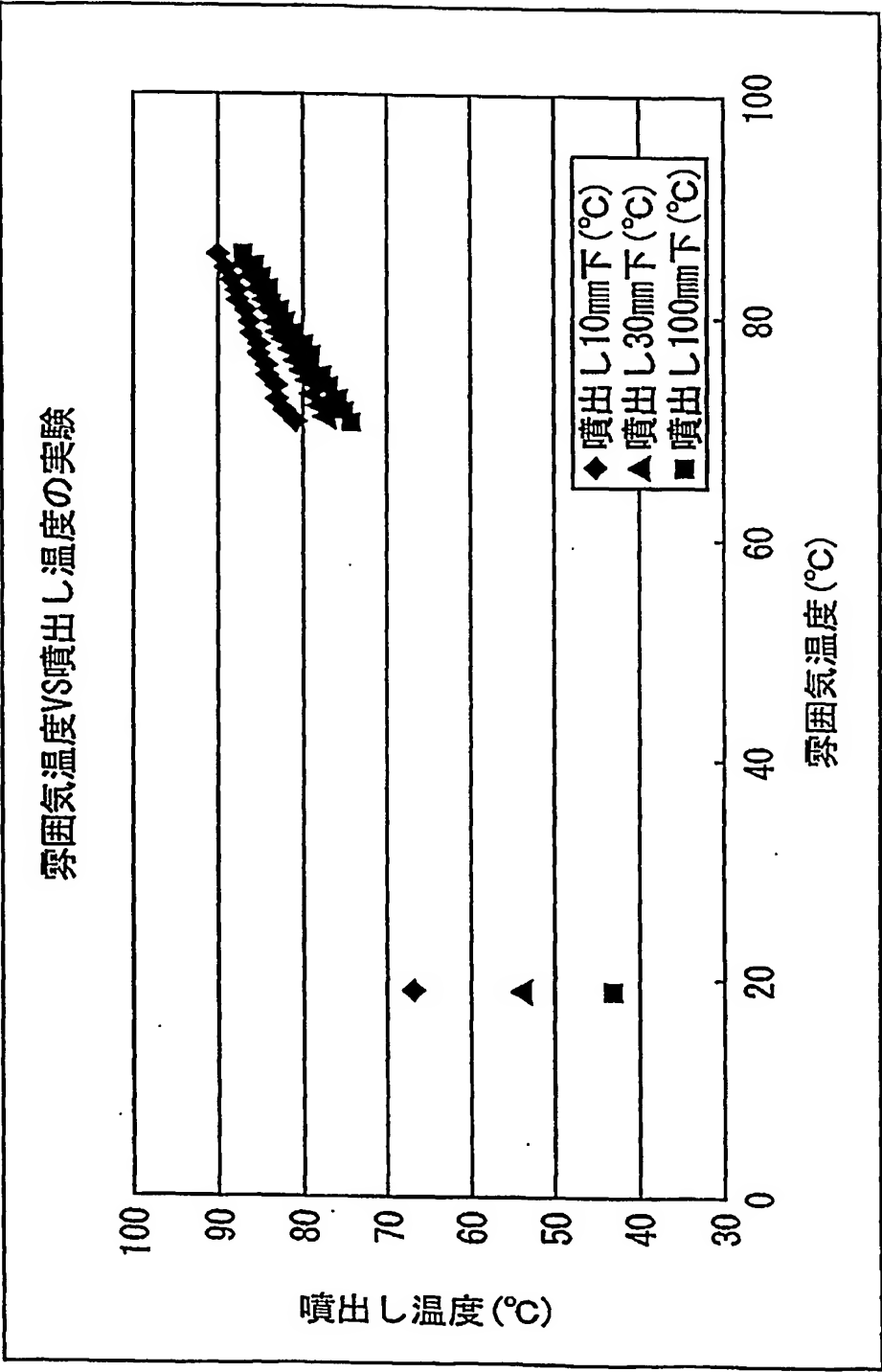


図 4

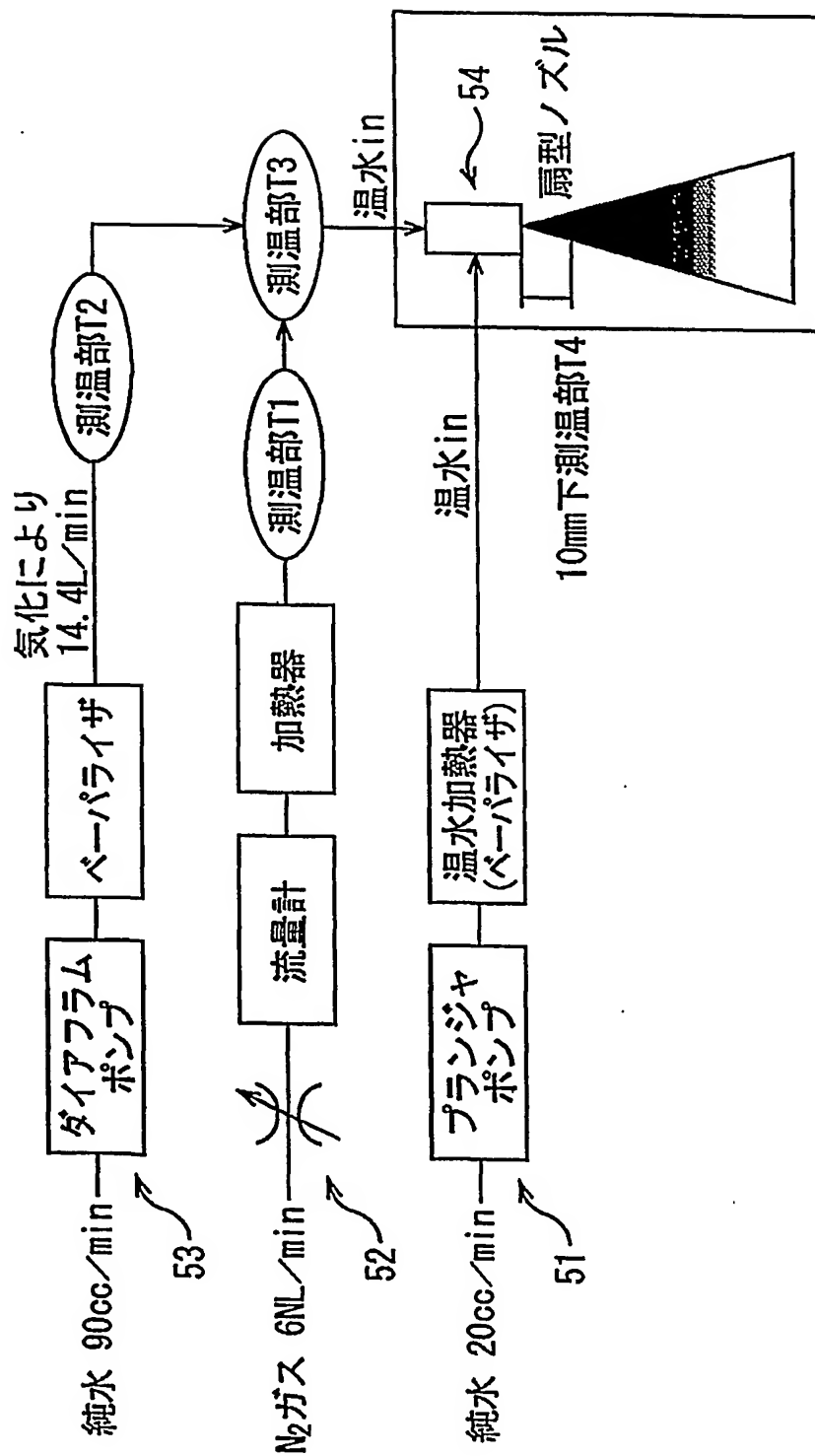


図 5

